

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-285789

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl. H01J 1/304  
H01J 1/316

(21)Application number : 11-090625

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : YAMANOBE MASATO

TSUKAMOTO TAKEO

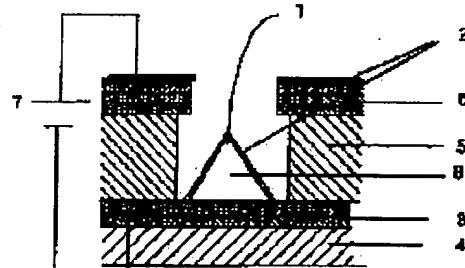
KAWATE SHINICHI

## (54) ELECTRON EMITTING ELEMENT AND IMAGE FORMING DEVICE USING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron emitting element, capable of suppressing oxidizing reaction without providing an ultrahigh vacuum atmosphere, capable of obtaining stable electron emission with suppressed aged deterioration over a long period of time, and provide an image forming device using the same, capable of displaying a stable image, while suppressing variations and deterioration in brightness.

SOLUTION: A base electrode 3 is provided on a substrate 4, and an emitter part 8 is provided on the base electrode 3. The emitter part 8 is formed into a shape having a sharp tip, an insulation layer 5 is provided around it, and a gate electrode 6 is disposed on the insulation layer 5. The tip of the emitter part 8 acts as an electron emitting body 1. The emitter part 8 including the electron emitting body 1 and the gate electrode 6 are each coated/filmed with a covering member 2, made of a poly-inorganic salt and having a fixed thickness (0.5 to 20 nm). A power supply 7 is connected between the gate electrode 6 and the base electrode 3, and electric field is concentrated on the tip of the emitter part 8, thereby producing electron emission.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-285789

(P2000-285789A)

(43)公開日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 J 1/304  
1/316

識別記号

F I

H 01 J 1/30

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

F  
E

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-90625

(22)出願日 平成11年3月31日 (1999.3.31)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 山野辺 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 塚本 健夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 河手 信一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

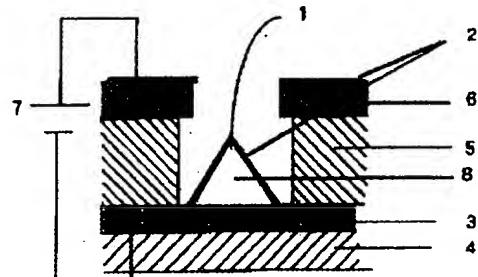
弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置

(57)【要約】

【課題】 霧囲気を超高真空にしなくとも酸化反応を抑止することができ、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、そしてそれを用いた画像形成装置について、輝度のばらつき、劣化を抑えて画像表示を安定に行える電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置を提供する。

【解決手段】 基板4上にベース電極3を設けて、そのベース電極3上にエミッタ部8を設ける。エミッタ部8は尖った先端を持つ形状に形成し、これを囲んで絶縁層5を設けて、絶縁層5の上にはゲート電極6を配設する。エミッタ部8の先端が電子放出体1となる。この電子放出体1を含むエミッタ部8とゲート電極6とに、ボリ無機塗からなる被覆部材2を塗布、成膜させて、所定の厚み(0.5~20nm)に被覆する。ゲート電極6、ベース電極3間に電源7を接続し、エミッタ部8の先端に電界を集中させて電子放出を起こさせる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷陰極の電子放出部から電子を放出する電子放出素子において、前記電子放出部が、ボリ無機塩を有する被覆物によって被覆されていることを特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 前記被覆物が、アルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素のカーナボリ磷酸塩の1種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 前記アルカリ土類金属がカルシウム、バリウム、ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする請求項2に記載の電子放出素子。

【請求項4】 前記被覆物の膜みが、0.5nm以上20nm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項5】 前記電子放出部と対向させてゲート電極を設けて駆動電圧を印加し、当該電子放出部の尖った先端部に電界を集中させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項6】 前記電子放出部を、二つの素子電極間に渡される導電性薄膜に形成し、電子放出のため二つの素子電極間に平行に電流を流すことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項7】 前記電子放出部が炭素を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項8】 前記炭素が、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンド等のいずれか、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項7に記載の電子放出素子。

【請求項9】 平行に離間させた第一基板と第二基板の隙間に枠部材を設けて封止した真空容器内に、電子源と画像形成部材を対向に備える画像形成装置において、前記電子源は、請求項1～8のいずれかに記載の電子放出素子を、基体上に多数配列して形成したことを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷陰極の電子放出部から電子を放出する電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置に関し、とりわけ、その電子放出部を被覆部材により被覆するようにした電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】周知のように、冷陰極型の電子放出素子は、いわゆる冷電子を冷陰極から放出するものであり、電界放出 (Field Emission : FE) 型、金属・絶縁層・金属 (Metal Insulator Metal : MIM) 型、表面伝導型、半導体型などがある。

【0003】FE型は、例えば、C. A. Spindt, "Physical property of thin film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) や真空管に応用した米国特許US3755704、378947等に開示されたものが知られている。

【0004】即ち、上記したSpindtの電界放出型電子放出素子は、基板に形成した導体上に、3次元的に鋭く尖った形状の先端を持つ電子放出体を設けると共に、電子を引き出すための開口部を有するゲート電極を設けて、電子放出体の先端とゲート電極との間に7V/cm程度の強電界を発生させて電子を真空中に引き出す構成を探っている。

【0005】また、FE型には、例えば米国特許US482787等に見られるように、いわゆる横型のものも知られている。つまり、金属膜を2次元的に三角形や矩形に加工し、基板上に設けた対向電極との間に強電界を発生させ、これにより、金属膜の先端部あるいは角部分から基板に平行に電子を放出させるようにした構成を探る。

【0006】何れにしても電界放出型電子放出素子においては、電界を集中させるため電子放出体の先端を鋭く尖らせていて、強電界を印加するため、電子放出体の材料には例えばW, Mo等の熱及び電界に強い高融点の金属材料を用いている。しかしその場合、搖らぎと呼ばれる電子放出体への真空中に残留するガスの付着による仕事関数の変化に伴って電子放出電流が時間的に変化し、また真空中に残留するガスのイオンにより先端部の形状が変形し、そして過度の電界集中により電子放出電流が時間的に変化する等の問題があり、即ち劣化が進んでしまう。

【0007】このため、電子放出体として、低仕事関数あるいは負の電子親和力を示すダイヤモンド等の炭素を用いて、電子放出体を鋭く尖らせることなく、低電界で耐真空駆動を行えて電子放出電流を安定に得るようにする技術が提案されており、例えば、C. Xie; SID International Symposium Digest Technical paper, pp43 (May, 1994) や米国特許US5180951等に開示されている。

【0008】また、例えば電気通信学会技報ED97-89 p29 (1997) には、耐真空駆動を行えて電子放出電流を安定に得るために電子放出体の材料として、遷移金属チッカ物等を用いる技術が開示されている。

【0009】MIM型は、例えば、C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Appl. P

phys., 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0010】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成した小面積の薄膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。例えば、特開平7-235255号公報等には、電子放出部として、炭素あるいはその化合物を活性化工程と呼ぶ製造方法によって形成することで、電子放出特性を改善するようにした表面伝導型電子放出素子が開示されている。

【0011】半導体型は、例えば特開昭56-6529号公報等に見られるように、Gorikom等によるpn型の半導体に逆バイアスの強電界を印加してアバランシェ現象を利用し、電子を放出させるものが知られている。

【0012】一方、薄い平面型の画像形成装置には、上記した電子放出素子を基体上に多数配列して電子源に構成しており、その電子源が放射する電子線により蛍光体を励起して発光表示を行っている。つまり、リアプレートの上に、電子放出素子を多数配列して電子源を構成していて、フェイスプレートには蛍光体の膜層を設け、両プレートを平行に離間させた隙間に枠部材を配置して封着させて真空容器となる本体を形成している。

【0013】こうした画像形成装置では、その本体（真空容器）において上述したように電子放出素子の劣化が進む懸念がある一方、真空中（雰囲気）に残留するガスにより蛍光体が劣化することが問題となっている。特に、硫化亜鉛系の蛍光体については、硫化亜鉛の硫黄が、雰囲気に残留した水、酸素等と反応して劣化を促進するため、蛍光体の劣化対策として、例えば特開平8-227669号公報等に見られるように、蛍光体の表面上にポリ燐酸塩をコートして劣化反応を抑制するようにした技術が提案されている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、こうした従来の電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置にあっては、以下のような問題があった。

【0015】(1) 電子放出体が金属の場合には、雰囲気に残留した水、酸素等によって酸化物の形成があり、このため仕事関数が増加し、形状が変形してしまい、電子放出電流が著しく減少する。また、電子放出体をダイヤモンド等の炭素部材とした場合には、その炭素部材と雰囲気の残留ガス（水、酸素等）との化学反応によりCO, CO<sub>2</sub>となつて消失するので、電子放出体の形状が変形してしまい、電子放出電流が減少する問題があり、このため画像形成装置においては、電子放出電流の減少に伴って輝度が低下してしまった。

【0016】(2) 上記(1)で問題とした酸化反応を抑止するために、電子放出素子を超高真空で動作させることが行われているが、雰囲気（環境）を超高真空とするにはコストがかさみ、その超高真空を保持することが

技術的に難しいという問題があった。

【0017】(3) 電子放出素子を用いた平面型の画像形成装置においては、真空を維持するため放出ガスを吸着するゲッタ材を設けているが、高真空を維持するにはゲッタ材を多量に配設しなければならない。しかし、電子放出素子を多数配列した電子源と蛍光体との間の距離は数百μmから数mmとなり比較的狭く、ゲッタ材の配設部所は画像表示の邪魔にならない領域に限られるため、多量に配設することが困難であり、特に、大画面化するため大型化した場合は、ゲッタ材の配設部所とガスの放出部所との位置関係に応じてガスの残留分布を生じてしまい、このため電子源について電子放出がばらつき、輝度がばらついてしまう問題があった。

【0018】そこで、本発明はこうした従来の課題に鑑みてなされたものであって、雰囲気を超高真空にしなくとも酸化反応を抑止することができ、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、そしてそれを用いた画像形成装置について、輝度のばらつき、劣化を抑えて画像表示を安定に行える電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置を提供することを目的とする。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために本発明の請求項1に示す電子放出素子は、冷陰極の電子放出部から電子を放出する電子放出素子において、前記電子放出部を、ポリ無機塩を有する被覆物により被覆して構成する。

【0020】また、請求項2に示す電子放出素子は、前記被覆物に、アルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素のカチナボリ燐酸塩の1種以上を含有させて構成する。

【0021】そして、請求項3に示す電子放出素子は、前記アルカリ土類金属としてカルシウム、バリウム、ストロンチウムのいずれかを選択する。

【0022】さらに、請求項4に示す電子放出素子は、前記被覆物の厚みを、0.5nm以上20nm以下として構成する。

【0023】また、請求項5に示す電子放出素子は、前記電子放出部と対向させてゲート電極を設けて駆動電圧を印加し、当該電子放出部の尖った先端に電界を集中させる構成とする。

【0024】そして、請求項6に示す電子放出素子は、前記電子放出部を、二つの素子電極間に渡される導電性薄膜に形成し、電子放出のため二つの素子電極間に平行に電流を流す構成とする。

【0025】さらに、請求項7に示す電子放出素子は、前記電子放出部に、炭素を含有させて構成する。

【0026】また、請求項8に示す電子放出素子は、前記炭素を、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンド等の何れか、あるいはそれらの混合物として構成する。

【0027】そして、請求項9に示す画像形成装置は、平行に離間させた第一基板と第二基板の隙間に枠部材を設けて封止した真空容器内に、電子源と画像形成部材を対向に備える画像形成装置において、前記電子源は、請求項1～8に記載の電子放出素子を、基体上に多数配列して形成した構成とする。

【0028】以上の構成により請求項1の電子放出素子は、ボリ無機塗を有する被覆物により電子放出部が被覆されるので、雰囲気にある水、酸素等の残留ガスを遮断でき、酸化反応を抑止することができる。

【0029】このボリ無機塗は、熱的、化学的な安定性に優れるため被覆厚を薄くできて好ましい。また、アルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素のカチナボリ磷酸塩、特に上記アルカリ土類金属がカルシウム、バリウム、ストロンチウムであるカチナボリ磷酸塩は、化学結合性の強い無機材料であるので、これを電子放出部に被覆すると、電子放出時において被覆膜を安定に保つことができる。本発明では被覆の膜厚は0.5nm以上で20nm以下であるので、金属あるいは炭素による電子放出部から放出された電子を効率良く真空中にトンネリングでき、電子が真空中に引き出される。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置の実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【0031】(第1実施形態)図1は、本発明の第1実施形態を示し、電界放出型の電子放出素子の断面図である。

【0032】図1において、8はエミッタ部であり、このエミッタ部8は尖った先端を持つ形状に形成されていて、その先端が、電子を放出するための電子放出体1になっている。2は電子放出体1の被覆部材である。

【0033】エミッタ部8は、ベース電極3の上に設けられていて、ベース電極3は基板4上に設けられている。

【0034】基板4には、絶縁性の板材あるいは導電性の板材の何れを用いてもよい。ベース電極3の上には、エミッタ部8を囲んで絶縁層5が設けられ、その絶縁層5の上には、エミッタ部8の先端部つまり電子放出体1と所定に離れた位置に対向してゲート電極6が配設されている。そして、ベース電極3とゲート電極6とに電源7が接続され、両電極間に所定の電位差が設定される構成となっている。

【0035】図2は、図1の電子放出素子の製造工程を順に説明する断面図である。

【0036】この電子放出素子の製造には、先ず、ガラス、セラミックス等からなる絶縁性の基板4の上に、例えばMo、Ta、Nb、Cr、Al等を膜厚200～300nmに堆積させて導電性薄膜によるベース電極3を形成する。その上に、例えばSiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、A

I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの膜厚約1μmの絶縁層5を形成し、さらにこの絶縁層5の上に、例えばMo、Ta、Al、Cr、Nbなどを膜厚200～300nmに堆積させて、ゲート電極6となる導電性薄膜を形成する。そして、半導体の微細加工技術を用いて、その導電性薄膜の側から直径1～2μmの空洞21を形成する(図2(a))。

【0037】その後、基板4を回転させながら、Al、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのリフトオフ物質を斜め蒸着して空洞21の開口部を漸次開けさせると共に、このとき空洞21の開口部の真上から正蒸着によって、例えば、Mo、W、Ta、Nb、TiC、ZrC、SiC、LaB<sub>6</sub>等の電子放出材料を蒸着させてエミッタ部8を形成する(図2(b))。

【0038】そして、リフトオフ物質と電子放出材料の混合物質22を除去する(図2(c))。

【0039】次に、ボリ無機塗からなる被覆部材2を、例えばスピナーナー等により塗布して電子放出体1及びゲート電極6の上に成膜させ、電界放出型電子放出素子の製作を完了する(図2(d))。

【0040】なお、本実施形態では、電子放出体1の被覆部材2はゲート電極6上にも形成されている。

【0041】この電子放出素子を動作させるには、図1に示すように電源7の接続を、ゲート電極6が正でベース電極3が負となる接続とし、エミッタ部8に電圧を印加して電子放出体1の先端に電界を集中させる。そして、所定以上の電圧を印加することにより、真空中へ電子放出を起こさせる。ここで、電子放出体1の上に積層させる被覆部材2の膜厚は、例えば0.5～20nmの範囲に設定することが好ましく、1～5nmの範囲に設定することがより好ましい。

【0042】被覆部材2の膜厚の下限は使用部材つまりボリ無機塗の被覆性により定まり、その上限はトンネル現象による電子の透過性により定まる。即ち、エミッタ部8の少なくとも1種の元素、好ましくはカルシウム、バリウム、ストロンチウムのいずれかのカチナボリ磷酸塩の1種類を含有するものが好ましい。

【0043】被覆部材2としては、アルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素、好ましくはカルシウム、バリウム、ストロンチウムのいずれかのカチナボリ磷酸塩の1種類を含有するものが好ましい。

【0044】以上の構成により本実施形態の電子放出素子は、ボリ無機塗の被覆部材2により電子放出体1が被覆されるので、雰囲気にある水、酸素等の残留ガスを遮断でき、酸化反応を抑止することができる。即ち、雰囲気を超高真空にしなくとも酸化反応を抑止することができる。

【0045】このボリ無機塗は、熱的、化学的な安定性

に侵れるため被覆厚を薄くできて好ましい。また、アルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素のカーナボリ酸塩は、化学結合性の強い無機材料であるので、これを電子放出体1に被覆すると、電子放出時において被覆膜を安定に保つことができる。本発明では被覆の膜厚は0.5~20nmなので、金属あるいは炭素等による電子放出体1から放出された電子を効率良く真空中にトンネリングでき、電子が真空中に引き出される。従って、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、その結果、電子源、画像形成装置等へ好ましく適用することができる。

【0046】(第2実施形態)図4は、本発明の第2実施形態を示し、表面伝導型の電子放出素子であり(a)はその平面図、(b)はその断面図である。

【0047】図4において、51は基体、52、53は素子電極、54は導電性膜、55は電子放出部である。両素子電極52、53には電源50が接続されており、素子電極52が低電位となり素子電極53が高電位となる接続とし、電子放出部55を境にして、素子電極52側を、これと接続した導電性膜54を含めて低電位側と呼び、素子電極53側を、これと接続した導電性膜54を含めて高電位側と呼ぶこととする。

【0048】また、56は導電性膜54の亀裂近傍の低電位側に堆積させた炭素被膜、57は導電性膜54に形成させた亀裂、58は炭素被膜56と同様に導電性膜54の亀裂近傍の高電位側に堆積させた炭素被膜、59は電子放出部55の被覆部材である。

【0049】電子放出部55は、亀裂57及びその近傍の導電性膜54の上に堆積させた炭素被膜56、58からなり、亀裂57を挟んで対向する炭素被膜56、58が被覆部材59で覆われる構成となっている。

【0050】被覆部材59は、第1実施形態と同様なポリ無機塩等からなり、その膜厚は第1実施形態と同様に適切に設定されている。

【0051】この場合も、前述した第1実施形態と同様の作用、効果となり、ポリ無機塩等の被覆部材59により電子放出部55が被覆されるので、雰囲気にある水、酸素等の残留ガスを遮断でき、酸化反応を抑止することができる。即ち、雰囲気を超高真空中にしなくとも酸化反応を抑止することができる。

【0052】これにより、金属あるいは炭素等による電子放出部55から放出された電子を効率良く真空中にトンネリングでき、電子が真空中に引き出される。従って、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、その結果、電子源、画像形成装置等へ好ましく適用することができる。

【0053】(第3実施形態)図7は、本発明の第3実施形態を示し、電界放出型の電子放出素子の断面図である。

【0054】本実施形態は、ダイヤモンドライク炭素に

より電子放出体を形成したものであり、図7において、70はエミッタ部であり、開口部の底面全体がエミッタ部70となっている。71はエミッタ部70のダイヤモンドライク炭素材料であって、グラファイト中にダイヤモンド微粒子を分散させた形態を有する電子を放出する電子放出体、72は電子放出体71の被覆部材である。

【0055】電子放出体71は、ベース電極73の上に設けられていて、そのベース電極73が基板74上に設けられている。

【0056】基板74には、絶縁性の板材あるいは導電性の板材の何れを用いてもよい。ベース電極73の上面には、電子放出体71となるダイヤモンドライク炭素の薄膜が全面に形成され、そしてその上に、エミッタ部70となる部所を囲んで絶縁層75が設けられ、その絶縁層75の上には、エミッタ部70の電子放出体71と所定に離れた位置に対向してゲート電極76が配設されている。そして、ベース電極73とゲート電極76とに電源77が接続され、両電極間に所定の電位差が設定される構成となっている。

【0057】図7に示す電子放出素子の製造は、ダイヤモンドライク炭素材料により電子放出体71を形成する工程以外は前述した第1実施形態と同様の製造工程となっており、先ず、ガラス、セラミックス等からなる絶縁性の基板74の上に、例えばMo、Ta、Nb、Cr、Al等を膜厚200~300nmに堆積させて導電性薄膜によるベース電極73を形成する。その上に、グラファイトをターゲットにしてレーザを照射してその蒸発物を堆積し、電子放出体71となるダイヤモンドライク炭素の薄膜を形成する。そしてその上に、例えばSiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの膜厚約1μmの絶縁層75を形成し、さらにこの絶縁層75の上に、例えばMo、Ta、Al、Cr、Nbなどを膜厚200~300nmに堆積させて、ゲート電極76となる導電性薄膜を形成する。そして、半導体の微細加工技術を用いて、その導電性薄膜の側から直径1~2μmの空洞を形成する。

【0058】なお、ダイヤモンドライク炭素による薄膜の形成方法は、本実施形態ではレーザアブレーション法としたが、これに限られるものではなく、例えばプラズマCVD法やホットフィラメント法などの各種の方法を適宜に適用すればよい。

【0059】次に、ポリ無機塩等からなる被覆部材72を、第1実施形態と同様に、例えばスピナー等により塗布して電子放出体71及びゲート電極76の上に成膜させ、製作を完了する。

【0060】この場合も、前述した第1実施形態と同様の作用、効果となり、ポリ無機塩等の被覆部材72により電子放出体71が被覆されるので、雰囲気にある水、酸素等の残留ガスを遮断でき、酸化反応を抑止することができる。即ち、雰囲気を超高真空中にしなくとも酸化反

応を抑止することができる。

【0061】これにより、金属あるいは炭素等による電子放出体71から放出された電子を効率良く真空にトンネリングでき、電子が真空に引き出される。従って、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、その結果、電子源、画像形成装置等へ好ましく適用することができる。

【0062】(第4実施形態)図8は、本発明の第4実施形態を示し、画像形成装置の斜視図である。

【0063】本実施形態は、真空容器をなす外囲器内に、第2実施形態の表面伝導型電子放出素子を多数配列して電子源と共に、この電子源と画像形成部材(蛍光体)とを対向させて備えて画像形成装置に構成したものである。

【0064】図8において、81は電子放出素子82を多数配列した電子源基板、85は電子源基板81を固定したリアプレート、90はガラス基板87の内面に蛍光膜88とメタルバック89等を形成したフェイスプレート、86は支持枠である。

【0065】支持枠86には上下にフェイスプレート90、リアプレート85が固定されており、外囲器に構成されている。

【0066】電子放出素子82は、図4に示す表面伝導型の素子であり、83、84は電子放出素子82の一対の素子電極と接続された行方向配線、列方向配線である。行方向配線83は端子Dx1～Dxmと接続して外部に引き出されて走査側となっており、列方向配線84は端子Dy1～Dynと接続して外部に引き出されて変調側となっている。

【0067】蛍光膜88は、R、G、Bの各色の蛍光体及びブラックストライプを備えて形成され、メタルバック89はA1等により形成されている。

【0068】以上のように構成した画像表示装置において、各電子放出素子82には、図示しない信号発生手段から端子Dx1～Dxm、Dy1～Dynを通じて走査信号及び変調信号をそれぞれ印加して電子放出を起こせるものであり、このときメタルバック89には高圧端子Hvを通じて数kV以上の高電圧を印加して電子ビームを加速し、蛍光膜88へ衝突させて励起及び発光させ、これにより画像の表示を行う。

【0069】ここに、本発明にかかる各電子放出素子82については、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができるものであることから、それを用いた第4実施形態の画像形成装置は、画像表示を長時間行っても輝度のばらつき、劣化を抑えることができ、画像表示を安定に行える。

【0070】

【実施例】以下、本発明にかかる電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置の実施例と比較例を説明する。

【0071】(実施例1及び比較例1)実施例1は、図

1に示す構成の電界放出型の電子放出素子を製作したものであり、図2に示す製造工程に従って実施した。

【0072】ボリ無機塩からなる被覆部材2としては、41gのグラハムの塩〔メルク(Merck)社〕を5000mlの水に加えて、1時間程かき混ぜて溶解し、この後、それをG3グラスフィルタ〔ショット(Shot)社〕に通してろ過し、ろ過後の溶液をスピナーで塗布した。次に、56.7gのCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを4800mlの水に溶解させて1モルのアンモニア溶液2000mlとし、このアンモニアを含むカルシウム塩溶液をスピナーで塗布した。

【0073】そして、基板4を水とアセトンの1:1混合物で数回洗浄し、次に純粋なアセトンで洗浄した後、その基板4を100°Cで乾燥させた。さらに、このようにしてカテナボリ磷酸カルシウムコーティングした基板4を、pH11.0の希釈した水酸化ナトリウム溶液及び純水で洗浄し、次にアセトンで洗浄した後に140°Cで乾燥させた。こうして図1に示す電子放出素子の製作を完了した。

【0074】なお、本実施例では、被覆部材2をスピナーで塗布するために、図1に示すようにゲート電極6上にも形成され、こうして製作した電子放出素子を真空チャンバーに収容して、10<sup>-7</sup>Paまで排気した後、350°Cで加熱排気し、この後、水を10<sup>-5</sup>Pa導入して電子放出素子を駆動した。

【0075】比較例1は、図2に示す実施例1の製造工程において、(a)、(b)、(c)までの工程を実施したものであり、(d)の工程を行わずに、つまりボリ無機塩の被覆材料による被覆は設けずに製作を完了した。この比較例1の電子放出素子も真空チャンバーに収容して実施例1と同様に駆動した。

【0076】(評価)図3は、電子放出素子の経時変性を示し、実施例1及び比較例1を長時間駆動したときの電子放出電流Ieの変化を測定したグラフである。同図に示すように、実施例1の電子放出電流Ieは、比較例1に比べてやや低値ではあるが、長時間駆動しても電流値の低減が少なく安定であった。一方、比較例1の電子放出素子は、駆動時間の経過と共に、電子放出電流Ieが著しく減少した。

【0077】即ち、本実施例の電子放出素子では、雰囲気に水、酸素を導入しても電子放出電流Ieを安定に得られることを確認した。

【0078】(実施例2及び比較例2)実施例2は、図4に示す構成の表面伝導型の電子放出素子を製作したものである。

【0079】図5は、図4の電子放出素子の製造工程を順に説明する断面図であり、本実施例は図5の製造工程に従って実施した。

【0080】(工程-a)清浄化した青板ガラス上に厚さ0.1μmのシリコン酸化膜をスパッタ法で形成して

基板51とし、その上に、素子電極52、53間にギャップLとなるパターンを、フォトレジスト（RD-200ON-41、日立成社製）により形成し、真空蒸着法により、厚さ50オングストロームのTi、1000オングストロームのNiを順次堆積した。次に、フォトレジストパターンを有機溶剤で溶解してNi/Tiの堆積膜をリフトオフして素子電極52、53を形成し、このとき素子電極間のギャップLを10μmとし、素子電極幅Wを300μmとした〔図5(a)〕。

【0081】(工程-b)(工程-a)で形成した素子電極52、53を含む基板51の表面全面に、Cr膜を膜厚500オングストロームに真空蒸着により堆積し、さらにフォトレジストを全面に塗布した後、素子電極間及びこの近傍に、上記ギャップL以上の長さで幅が100μmの開口を有する不図示のマスクを使用して、パターンニング。現像、開口部のCrのエッチングを行ってギャップL及び素子電極52、53の一部を露出させて幅100μmのCrマスクを作製した。

【0082】その上に有機Pd〔ccp4230：奥野製薬（株）製〕をスピナーにより回転塗布し、300℃で10分間の加熱して焼成処理を行った。その後、酸エッチャントでCrをエッチングし、リフトオフすることにより導電性膜54を形成した〔図5(b)〕。

【0083】こうして形成した導電性膜54は主成分としてPdOの微粒子からなり、その膜厚は12nmで、シート抵抗値は $1.5 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。なお、微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造として微粒子が個々に分散している状態のみならず、微粒子が互いに隣接し、あるいは重なり合った状態（島状も含む）の膜も含み、こうした状態で粒子形状を認識し得る微粒子についての径を粒径と呼んでいる。

【0084】以上の工程により基板51上に、素子電極52、53及び導電性膜54を形成した。

【0085】(工程-c)次に、基板51を真空チャンバーに収容し、真空ポンプにより排気して、 $10^{-7} \text{ Pa}$ の真空中に達した後、素子電極52、53間に矩形パルス電圧を印加してフォーミング処理を施した。ここで、フォーミング処理の電圧波形は、ON時間を1ms on/off時間を9ms offとし、電圧パルスの波高値は0.1Vステップで昇圧してフォーミング処理を行った。そして、フォーミング処理中は、OFF時間に抵抗測定パルスを0.1Vの電圧で挿入して抵抗を測定し、測定値が約1MΩ以上になった時点でフォーミング処理を終了した。これにより、導電性薄膜54は、両素子電極52、53間に電気的に分断された状態となる〔図5(c)〕。

【0086】(工程-d)続いて、真空チャンバーにアセトンを $10^{-2} \text{ Pa}$ 導入し、その雰囲気下で、フォーミング処理した素子に、波高値を±17Vとした矩形パルスを通電して活性化処理を施した。

【0087】この活性化処理は、電子放出電流Ie及び素子電流Ifを測定しながら行い、電子放出電流Ieが飽和した時点で活性化処理を終了した。なお、素子電流Ifとは、電子放出電流Ieが真空中に放出された電子による電流成分であるのに対して、素子電極52、53間に流れる電流成分である。ここに、導電性薄膜54に形成された亀裂57の近傍に、グラファイト及びアモルファスカーボンの混合物からなる炭素被膜56、58が形成される〔図5(d)〕。

【0088】(工程-e)次に、インクジェットを用いてボリ無機塩の塗布を行った〔図5(e)〕。

【0089】インクジェットの方式は大きく分けて2種類ある。つまり、導電性薄膜を形成するための材料液体を発熱抵抗体により加熱発泡させてノズルから液滴を噴出させるバブルジェット方式と、ノズルに配設したピエゾ素子の収縮圧力により材料液滴を噴出させるピエゾジェット方式との2種類である。

【0090】ここではバブルジェット方式を用いた。図6はそのバブルジェットを示し、同図において、60は基板、61は熱発生部、62は支持板、63は液流路、64はボリ磷酸とアンモニアを含む溶液を噴出する第1ノズル、65はアンモニアを含む硝酸ストロンチウム溶液を噴出する第2ノズル、66はインク流路隔壁、67は第1ノズル64の液体室、68は第2ノズル65の液体室、69は液注入孔、601は天板である。

【0091】第1ノズル64の液体室67へは、5℃に冷却した1モルのアンモニア溶液200mlを16.8gのボリ磷酸（96重量%、メルク社）と混合し、pH値が6未満に低下した後に直ちに濃アンモニア溶液を滴下して、ボリ磷酸が完全に溶解した後のこの溶液のpH値が約7になるようにし、次いで、この溶液に水を添加して2500mlとした溶液を充填した。

【0092】第2ノズル65の液体室68へは、0.60gモルのSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を2400mlの水に溶解し、これに1.3モルのアンモニア溶液を添加して、この溶液のpH値を11.9に設定したアルカリストロンチウム塩溶液を充填した。

【0093】まず、第1ノズル64からアンモニアを含むボリ磷酸溶液を噴出させて電子放出部55の近傍に付与した。次いで、第2ノズル65から硝酸ストロンチウム溶液を噴出させて電子放出部55の近傍に付与した。このようにしてカテナボリ磷酸ストロンチウムをコーティングした基板51を水とアセトンの1:1混合物で数回洗浄し、100℃で乾燥させた。こうして図4に示す電子放出素子の製作を完了した。

【0094】比較例2は、上述した実施例2の製造工程において、(工程-a)、(工程-b)、(工程-c)までの工程を実施したものであり、(工程-e)を行わずに、つまりボリ無機塩の被覆材料による被覆は設げずに製作を完了した。

【0095】(評価) 製作した実施例2と比較例2の両電子放出素子を、真空チャンバーへ収容して $10^{-7}$ Paまで排気し、さらに350°Cに加熱して排気した後に、水及び酸素を $10^{-5}$ Pa導入して、素子電極52, 53に電源50を接続し、電子放出部55に電圧を印加して電子を真空中に放出させた。

【0096】その結果、電子放出素子の経時変化特性は前述した実施例1及び比較例1と同様であり、実施例2の電子放出電流1eは、比較例2に比べてやや低値ではあるが、長時間駆動しても電流値の低減が少なく安定であった。一方、比較例2の電子放出素子は、駆動時間の経過と共に、電子放出電流1eが著しく減少した。

【0097】即ち、本実施例の電子放出素子では、雰囲気に水、酸素を導入しても電子放出電流1eを安定に得られることを確認した。

【0098】(実施例3) 実施例3は、図7に示す電界放出型の電子放出素子を製作したものであり、第3実施形態で説明した製造工程に従って実施した。

【0099】つまり、図7に示す電子放出素子の製造は、ダイヤモンドライク炭素材料により電子放出体71を形成する工程以外は前述した第1実施形態と同様の製造工程となっており、先ず、ガラス、セラミックス等からなる絶縁性の基板74の上に、例えばMo, Ta, Nb, Cr, Al等を膜厚200~300nmに堆積させて導電性薄膜によるベース電極73を形成した。その上面に、グラファイトをターゲットにしてレーザを照射してその蒸発物を堆積し、電子放出体71となるダイヤモンドライク炭素の薄膜を形成した。そしてその上面に、例えばSiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの膜厚約1μmの絶縁層75を形成し、さらにこの絶縁層75の上面に、例えばMo, Ta, Al, Cr, Nbなどを膜厚200~300nmに堆積させて、ゲート電極76となる導電性薄膜を形成した。そして、半導体の微細加工技術を用いて、その導電性薄膜の側から直径1~2μmの空洞を形成した。

【0100】次に、ポリ無機塩からなる被覆部材72を、第1実施形態と同様に、例えばスピinn等により塗布して電子放出体71及びゲート電極76の上に成膜させ、製作を完了した。

【0101】こうして製作した電子放出素子を真空チャンバーに収容して、 $10^{-7}$ Paまで排気した後、350°Cで加熱排気し、この後、水を $10^{-5}$ Pa導入して電子放出素子を駆動した。

【0102】そして、本実施例の電子放出素子でも、雰囲気に水、酸素を導入しても電子放出電流1eを安定に得られることを確認した。

【0103】(実施例4) 実施例4は、実施例2の表面伝導型の電子放出素子を多数配列して単純マトリックスの電子源に構成し、これを用いて図8に示す画像形成装置を作成したものである。

【0104】製作した画像表示装置において、各電子放出素子82には、図示しない信号発生手段から端子Dx1~Dxm, Dy1~Dy়を経由して走査信号及び変調信号をそれぞれ印加して電子放出を起させ、その際メタルバック89には高圧端子Hvを通じて数kV以上の高電圧を印加して電子ビームを加速し、蛍光膜88へ衝突させて励起、発光させ、画像の表示を行った。

【0105】その結果、画像表示を長時間行っても輝度のばらつき、劣化は極めて少なく、画像表示を安定に行えることを確認した。また、画像形成装置をなす外囲器内の真空を維持するためのゲッタ材には蒸発型ゲッタ材を従来と同様に構成したので、当該外囲器内の雰囲気に発生する水、酸素は従来と同様であり、従ってそれらに起因する劣化を抑止し得ることを確認できた。

#### 【0106】

【発明の効果】以上説明したように本発明の電子放出素子及びそれを用いた画像形成装置は、次に示すような優れた効果を奏する。

【0107】(1) 本発明の電子放出素子は、ポリ無機塩の被覆部材により電子放出部が被覆されるので、雰囲気にある水、酸素等の残留ガスを遮断でき、酸化反応を抑止することができる。即ち、雰囲気を超高真空にしなくとも酸化反応を抑止することができる。

【0108】このポリ無機塩は、熱的、化学的な安定性に優れるため被覆厚を薄くできて好ましく、またアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種の元素、特にカルシウム、バリウム、ストロンチウム等のカーナボリ酸塩は、化学結合性の強い無機材料であるので、これを電子放出部に被覆すると、電子放出時において被覆膜を安定に保つことができる。本発明では被覆の膜厚は0.5~20nmなので、金属あるいは炭素等による電子放出部から放出された電子を効率良く真空中にトンネリングでき、電子が真空中に引き出される。従って、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができ、その結果、電子源、画像形成装置等へ好ましく適用することができる。

【0109】(2) 本発明の画像形成装置は、これへ用いた各電子放出素子が、電子放出を長期に経時劣化を抑えて安定に得ることができるものであることから、画像表示を長時間行っても輝度のばらつき、劣化を抑えることができ、画像表示を安定に行える。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態を示し、電界放出型の電子放出素子の断面図である。

【図2】図1の電子放出素子の製造工程を順に説明する断面図である。

【図3】電子放出素子の経時変化特性を示し、長時間駆動時の電子放出電流1eの変化を測定したグラフ図である。

【図4】本発明の第2実施形態を示し、(a)は表面伝

導型の電子放出素子の平面図、(b)はその断面図である。

【図5】図4の電子放出素子の製造工程を順に説明する断面図である。

【図6】図4の電子放出素子の製造に用いたインクジェットを示す斜視図である。

【図7】本発明の第3実施形態を示し、電界放出型の電子放出素子の断面図である。

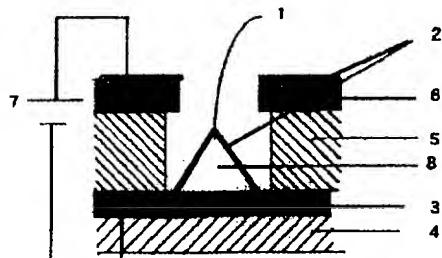
【図8】本発明の第4実施形態を示し、画像形成装置の斜視図である。

【符号の説明】

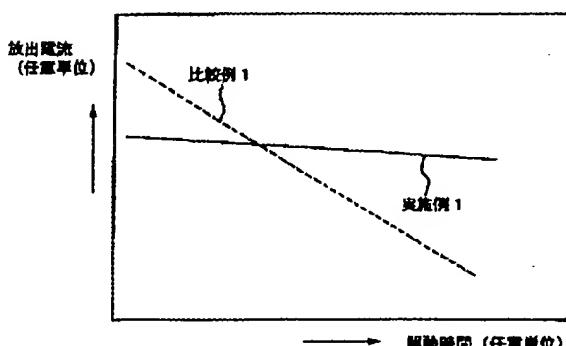
- 1, 71 電子放出体(電子放出部)
- 2, 72 被覆部材
- 3, 73 ベース電極
- 4, 74 基板
- 5, 75 絶縁層
- 6, 76 ゲート電極
- 7, 77 電源
- 8, 70 エミッタ部
- 50 電源
- 51 基体
- 52, 53 素子電極
- 54 導電性膜
- 55 電子放出部

- 56, 58 炭素被膜
- 57 龜裂
- 59 被覆部材
- 60 基板
- 61 熱発生部
- 62 支持板
- 63 液流路
- 64 第1ノズル
- 65 第2ノズル
- 66 インク流路間隔壁
- 67, 68 液体室
- 69 液注入孔
- 81 電子源基体
- 82 電子放出素子
- 83 行方向配線
- 84 列方向配線
- 85 リアプレート
- 86 支持枠
- 87 ガラス基板
- 88 融光膜
- 89 メタルバック
- 90 フェイスプレート
- 601 天板

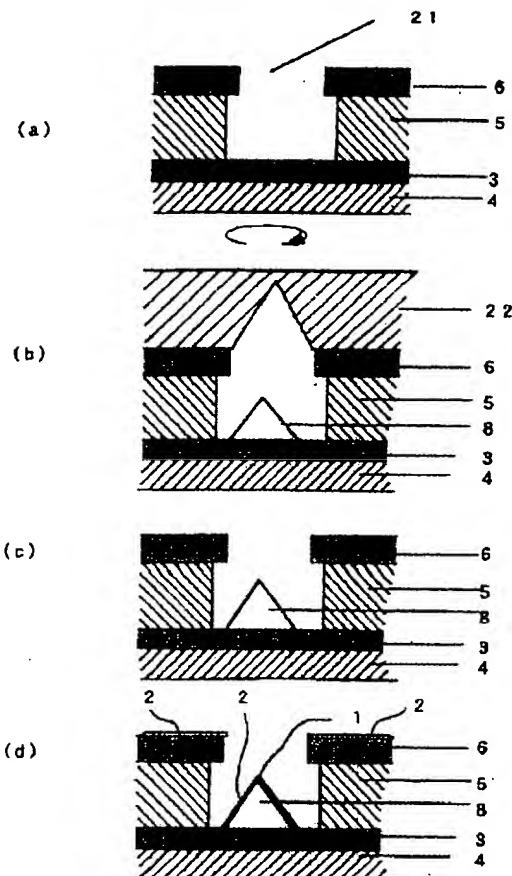
【図1】



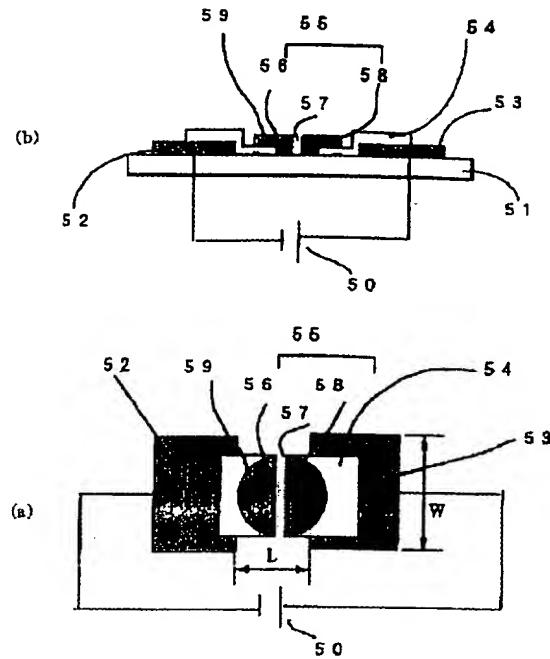
【図3】



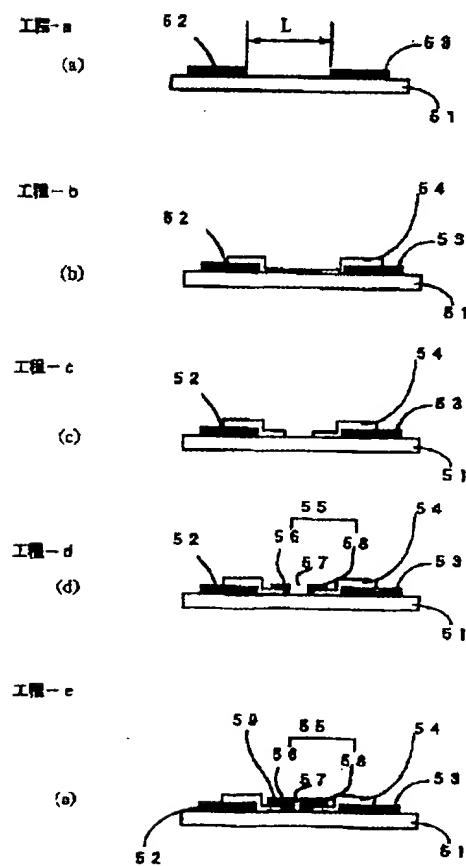
【図2】



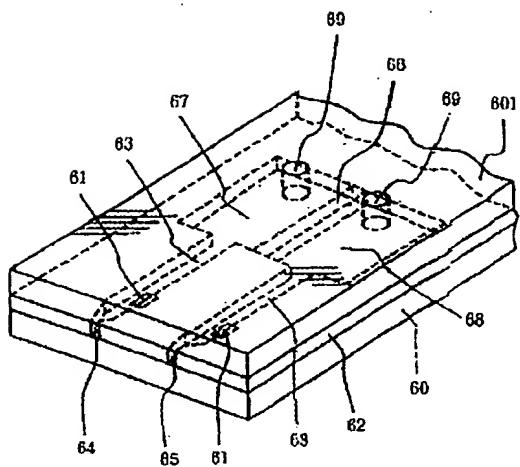
【図4】



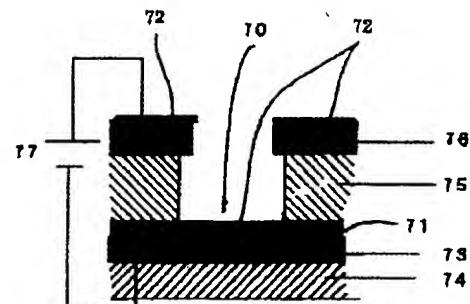
【図5】



【図6】



【図7】



[图8]

